

**CRYSTAL DEPOSITION INHIBITOR FOR UNIVALENT METALLIC SALT**

**Patent number:** JP2057691  
**Publication date:** 1990-02-27  
**Inventor:** TAKAHASHI TOMOYUKI  
**Applicant:** KURITA WATER IND LTD  
**Classification:**  
**- international:** C23F11/173; C23F11/10; (IPC1-7): B01D9/00; C08F220/56; C09K5/00; C23F11/00; C23F15/00  
**- european:** C23F11/173  
**Application number:** JP19880207668 19880822  
**Priority number(s):** JP19880207668 19880822

**Report a data error here**

**Abstract of JP2057691**

**PURPOSE:**To effectively prevent the deposition of crystals of a univalent metallic salt with a small amt. of a crystal deposition inhibitor added by incorporating polyacrylamide having a specified mol.wt. into the inhibitor. **CONSTITUTION:**Polyacrylamide having 500-1,000mol.wt. as an effective component is incorporated into a crystal deposition inhibitor. The rate of hydrolysis of the polyacrylamide is preferably <=50%. The resulting inhibitor is added to a soln. to be treated by about 0.01-50vol.%. When the inhibitor is added to LiBr as a refrigerant for an absorption type refrigerator, the deposition of crystals of LiBr as a univalent metallic salt is effectively prevented and the concn. of LiBr can be kept high.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (ASPTO)**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-57691

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月27日

C 23 F 11/00  
B 01 D 9/00  
C 08 F 220/56  
C 09 K 5/00  
C 23 F 15/00

C

7047-4K  
6525-4D  
8620-4J  
8930-4H  
7047-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 一価金属塩の晶析防止剤

⑯ 特 願 昭63-207668

⑰ 出 願 昭63(1988)8月22日

⑱ 発 明 者 高 橋 知 行 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号  
⑳ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

明 細 書

1. 発明の名称

一価金属塩の晶析防止剤

2. 特許請求の範囲

(1) 分子量が500~10000のポリアクリルアミドを含むことを特徴とする一価金属塩の晶析防止剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は一価金属塩の晶析防止剤に係り、特に吸収式冷凍機で冷媒として用いられるLiBr(臭化リチウム)溶液の晶析現象等を少ない添加量で有効に防止することができる晶析防止剤に関する。

[従来の技術]

吸収式冷凍機には冷媒としてLiBr溶液が用いられているが、LiBr溶液は晶析現象を起こしてシャーベット状となり、非流動化し、様々な問題をひき起こす。例えば、過負荷運転により蒸発器でのLiBr濃度が高くなると、凝縮器で晶

析し、閉塞障害を起こす。このため、LiBr冷媒はそのLiBr濃度や使用温度が制限されている。

例えば、現在LiBr冷媒のLiBr濃度は55~62重量%のものが使用されているが、この濃度は30℃の温度下で晶析しない濃度として設定されている。同様に晶析現象の防止のために、温度は、一般に冷却水出口温度として20±0.5℃で管理される。

このように、LiBr冷媒の晶析現象の防止のために運転条件に制限が加えられるのであるから、LiBr冷媒の晶析現象を防止し得る有効な手段があれば、このような制限が緩和され、吸収式冷凍機は低レベルのエネルギー回収用など、その使用領域の拡大が期待される。

従来、LiBr冷媒の晶析現象を防止するものとして、LiBr冷媒にZnCl<sub>2</sub>、ZrBr<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等を晶析防止剤として添加したLiBr+ZnCl<sub>2</sub>系、LiBr+ZrBr<sub>2</sub>系、LiBr+CaCl<sub>2</sub>

## 特開平2-57691(2)

+  $Zn(NO_3)_2$  系、 $LiBr + LiCl$  +  $ZnCl_2$  系、 $LiBr + CH_3OH + ZnCl_2$  系などの冷媒系が知られている（「冷媒」Vol. 62, No. 711, P38）。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記従来の晶析防止剤を添加した冷媒系では、十分な晶析防止効果を得るために必要とされる晶析防止剤の添加量が多量（通常は冷媒に対して10～25重量%。 $ZnCl_2$ の場合には25重量%程度必要とされる。）となるため、相対的に $LiBr$ の有効成分量が大幅に削減されるという欠点がある。

本発明は上記従来の問題点を解決し、少ない添加量で高い晶析防止効果を得ることができる一価金属塩の晶析防止剤を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の一価金属塩の晶析防止剤は、分子量が500～10000のポリアクリルアミドを含むことを特徴とする。

10000のポリアクリルアミドの他、その晶析防止効果を損なわない範囲で、他の晶析防止剤や、モリブデン酸、クロム酸等の防食剤、ヒドラジン、EDTA、MBT、BTI等の殺菌剤、その他Agイオンを発生する殺菌剤等を含有していても良い。

本発明の晶析防止剤は、吸収式冷凍機の $LiBr$ 冷媒に添加することにより、 $LiBr$ 結晶の析出を効果的に防止し、 $LiBr$ 冷媒の $LiBr$ 濃度を85重量%程度まで高くすることが可能とされる。また、本発明の晶析防止剤は、ゴミ処理工場洗煙塔の $NaCl$ の析出、付着の防止や、 $NaCl$ の析出により管路の閉塞障害を引き起こす製塩装置や脱ガス塔、脱臭塔等、幅広い用途に用いることができ、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 等の一価の金属イオンの塩の析出を有効に防止することができる。

〔作用〕

冷却水系や海水淡水化装置等には難溶性の石膏、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の晶析防止剤に有効成分として含まれるポリアクリルアミドは、その分子量が500～10000のものである。ポリアクリルアミドの分子量が500未満であっても10000を超えるものであっても、十分な晶析防止効果は得られない。ポリアクリルアミドの分子量は特に1000～5000であることが好ましい。

なお、このポリアクリルアミドの加水分解率は50%以下であることが好ましい。加水分解率が高いと、晶析防止効果が低下して、本発明の晶析防止剤の必要添加量が多量となるため好ましくない。

本発明の晶析防止剤は、処理対象とする溶液中に含まれる第一金属塩の種類や濃度、必要とされる晶析防止効果等によっても異なるが、一般には処理対象溶液に対してポリアクリルアミドの量として0.01～50体積%、特に0.1～20体積%程度添加するのが好ましい。

本発明の晶析防止剤は、分子量500～

亜鉛、塩基性炭酸亜鉛等がスケール化することから、これらのスケール防止に種々のスケール防止剤が用いられている。ところで、スケール化現象はミクロ的には晶析、結晶成長現象であり、スケール防止技術は晶析防止技術、即ち結晶成長抑制技術である。スケール障害を引き起こし易いのは上述の如き難溶性の塩であり、これらを構成するカチオンとスケール防止剤もまた難溶性である。結晶は成長点で結晶の構成イオンがミクロ的に低い平衡濃度となり、界面二重層内の結晶構成イオン濃度が低下してやや溶解度の大きなスケール防止剤イオンと結晶構成カチオンが、結晶成長点で不溶化し、スケール防止剤の立体構造と荷電によりさらなる結晶構成イオンとバルクのイオンの結合を妨げる。これがスケール防止剤の作用機構と考えられる。

一方、 $LiBr$ や $NaCl$ 等の一価の強塩基と強酸の塩は水100gに対し、数十g以上の高濃度で溶解する易溶解性の塩である。

これら易溶解性塩の晶析防止に対しても、上述

## 特開平2-57691(3)

のスケール防止剤と同様な機能をもつ薬品が有効と考えられるが、本発明で対象とする一価のカチオンに対してはスケール防止剤の溶解度が必要量に達せず、有効な薬品はないと考えられている。

本発明において、ノニオン性のポリアクリルアミドが良好な晶析防止効果を示すのは、次のような作用によるものと考えられる。即ち、ポリアクリルアミドはイオン性が弱いため、水中に易溶性塩と高濃度で共存でき、界面二重層内で加水分解により少量生成しているカルボキシ基が結晶の成長点に吸着して（晶壁効果）、結晶成長を抑制する。このことは、通常のスケール防止剤はLiBr添加直後に激しく不溶化するのに対し、ポリアクリルアミドが不溶化しないことから肯定される。

## [実施例]

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

## 実施例1

備考	比較例	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	実施例
10℃ 冷却 時間	x	△	x	x	x	△	△	△	△	○
20℃ 冷却 時間	* x	○	x	x	△	△	○	△	○	○
添加時	-	○	x	x	x	x	○	x	○	○
薬 剤	無	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加	添加
No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		アミノトリメチレンホスホン酸	アミノトリメチレンホスホン酸ナトリウム	エチレンジアミン	ポリアクリル酸ナトリウム (分子量3000)	ポリイタコン酸ナトリウム (分子量1000)	グリセリンのエチレンオキシド付加物	ポリ無水マレイン酸 (分子量1000)	ポリアクリルアミド (分子量20000)	ポリアクリルアミド (分子量3000)

\* 30℃付近で既にシヤット状

LiBrを加熱して70重量% LiBr水溶液を作り、その10mL（純分25%）に対して第1表に示す各種薬剤を1mL添加した（No. 1は添加せず）。添加時冷蔵庫内で20℃まで冷却したとき（30分後）、及び10℃まで冷却したとき（1時間後）のそれぞれの溶液の状態を観察し、下記基準で評価した。結果を第1表に示す。

## 評価基準

○：結晶析出見られず。

△：結晶が析出し、流動し難い。

x：結晶が多量に析出し流動しない。

第1表より、低分子量ポリアクリルアミドのみが全ての条件下で晶析防止効果を実現することが明らかである。

## 実施例2

実施例1において、LiBr溶液濃度を80重量%としたこと以外は同様にして、第2表に示す薬剤について結晶の析出を評価した。結果を第2表に示す。

第2表

No	薬 剤	添加時	20℃ 冷却	10℃ 冷却	備考
11	ポリアクリルアミド (分子量3000)	○	○	○	実施例
12	グリセリンのエチレン オキシド・プロピレ ンオキシド付加物	x	△	x	比較例
13	ポリアクリルアミド (分子量20000)	x	△	x	〃
14	アミノトリメチレンホ スホン酸	x	△	△	〃

本ごく少量結晶析出

第2表より、低分子量ポリアクリルアミドのみ

## 特開平2-57691(4)

が、80重量%LiBr溶液という高濃度条件下においても良好な晶析防止効果を奏することが認められる。

なお、薬剤無添加(No. 1)の20℃冷却で析出したLiBrを顕微鏡観察したところ、結晶形は不定形であるが巨大な粒状結晶が生成していることが判明した。一方、低分子量ポリアクリルアミドを添加した場合(No. 10)の10℃冷却時において析出した結晶は、結晶径が小さく丸味を帯びていた。これは、低分子量ポリアクリルアミドが前述の晶壁効果を有することを示している。

## 〔発明の効果〕

以上詳述した通り、本発明の一価金属塩の晶析防止剤は、極めて晶析防止効果に優れることから、少ない添加量にて有効にLiBr、NaCl等の一価金属塩の結晶析出を防止することができる。

従って、このような本発明の晶析防止剤を、例えば、吸収式冷凍機のLiBr冷媒に添加す

ることにより、高濃度LiBr溶液であってもLiBrの結晶の析出を防止し、より安定な運転を確保し、LiBr濃度を高めることにより装置効率を大幅に向上することができる。

代理人 弁理士 重 野 剛